

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-251009

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G07C 67/58

G07C 69/013

G07C 69/533

G07C 69/54

G08F 20/00

(21)Application number : 2001-047682

(71)Applicant : DAIGEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 23.02.2001

(72)Inventor : ARAI TAKASHI

(54) POLYMERIZABLE UNSATURATED COMPOUND FOR PHOTORESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a single-peaked narrow-disperse polymer with good reproducibility when a polymer used for a resin for a photoresist is produced by polymerization and to enable the microfabrication of a semiconductor with a resin for a photoresist using such a polymer.

SOLUTION: The polymerizable unsaturated compound for a photoresist used as a monomer of a high molecular compound for the photoresist has ≤ 500 ppm content of a compound having active hydrogen.

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2002-251009(P2002-251009A)
(43)【公開日】平成14年9月6日(2002. 9. 6)
(54)【発明の名称】フォトレジスト用重合性不飽和化合物
(51)【国際特許分類第7版】

G03F 7/039 601

C07C 67/58

69/013

69/533

69/54

C08F 20/00

【FI】

G03F 7/039 601

C07C 67/58

69/013 C

69/533

69/54 B

Z

C08F 20/00

【審査請求】未請求

【請求項の数】6

【出願形態】OL

【全頁数】6

(21)【出願番号】特願2001-47682(P2001-47682)

(22)【出願日】平成13年2月23日(2001. 2. 23)

(71)【出願人】

【識別番号】000002901

【氏名又は名称】ダイセル化学工業株式会社

【住所又は居所】大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)【発明者】

【氏名】新井 隆

【住所又は居所】兵庫県姫路市広畑区小坂164-26

【テーマコード(参考)】

2H025

4H006

4J100

【Fターム(参考)】

2H025 AA00 AB16 AC01 AC04 AD03 BG00
4H006 AA01 AA02 AA03 AB46 AD16 BJ30
4J100 AJ02P AL08P BA03P BA11P BA15P BA16P BA20P BC08P BC09P BC12P BC53P
BC58P CA01 JA38

要約

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、フォトレジスト用樹脂に用いられる高分子を重合にて製造する際に、再現性よく単峰性で狭分散である高分子を得ることである。また、このような高分子を使用したフォトレジスト用樹脂により、半導体の微細加工が可能とする。

【解決手段】本発明は、フォトレジスト用高分子化合物の単量体として使用される重合性不飽和化合物であって、活性水素を有する化合物の含有率が500PPM以下であることを特徴とするフォトレジスト用重合性不飽和化合物を提供する。

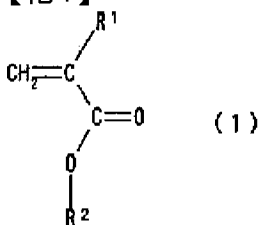
請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】フォトレジスト用高分子化合物の単量体として使用される重合性不飽和化合物であって、活性水素を有する化合物の含有率が500PPM以下であることを特徴とするフォトレジスト用重合性不飽和化合物。

【請求項2】重合性不飽和化合物が下記式(1)

【化1】



(式中、R¹は水素原子または炭素数1から4のアルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1から6のアルキル基、1以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基が置換された1以上の脂環式骨格を有した炭化水素基、ラクトン骨格を有する炭化水素基、2以上の脂環式骨格のうち一部の骨格がラクトン骨格である炭化水素基、酸素原子を含んだ複素環骨格を有した炭化水素基を示す。)で表される化合物である請求項1記載のフォトレジスト用重合性不飽和化合物。

【請求項3】活性水素を有する化合物がヒドロキシル基を持つ化合物、または水である請求項1記載のフォトレジスト用重合性不飽和化合物。

【請求項4】重合性不飽和化合物が、リソグラフィ工程で露光光源がArFエキシマレーザーである半導体製造に使用されるフォトレジスト用樹脂に使われる請求項1記載のフォトレジスト用重合性不飽和化合物。

【請求項5】請求項1から4までに記載したフォトレジスト用重合性不飽和化合物を使用

することを特徴としたフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項6】請求項1から4までに記載されたフォトレジスト用重合性不飽和化合物の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、放射線(g線、i線、紫外線、遠紫外線など)を用いてパターン(半導体の微細加工)を形成するのに適したフォトレジスト用樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を得るのに有用なフォトレジスト用高分子化合物とその製造方法、および該高分子化合物を得るのに好適なフォトレジスト用重合性不飽和化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化は年々進んでおり、それと共にパターンの微細化が要求されている。微細加工には光露光によるフォトリソグラフィ技術が使われており、次世代の技術として0.25 μ mルールを要求される256MbDRAMにはKrFエキシマ光を、また、0.15 μ mルールを必要とする1GbDRAMにはArFエキシマ光を使用するエキシマリソグラフィが有望視されている。ArFエキシマレーザーレジスト材料としては、単層レジストとして高い透明性を有し、かつ、ドライエッチング耐性に優れるベース樹脂が必須であり、中でもエステル部分に嵩高い脂肪族化合物を含む脱離基を有する(メタ)アクリル酸エステルセグメントを必須骨格とする(メタ)アクリル酸エステル共重合体が注目されている。このようなレジストベース用樹脂としては、前記の透明性やドライエッチング耐性の他、基板との密着性、アルカリ溶解性等の調節のため、通常、他の(メタ)アクリル酸エステル及び／又は(メタ)アクリル酸との2～4成分の共重合体とすることが必要である。これらの共重合体としては、溶解性、密着性などの観点よりランダム性ポリマーが性能に優れ、さらには単峰性で狭分散の共重合体の方が、多分散なポリマーより性能に優れることが報告されている(特開平10-226714号公報)。これらランダム性の分子量分布の狭い共重合体は、一般的にアニオン重合で得られることが知られている。しかし、アニオン重合によっても、再現性よく単峰性で狭分散の共重合体を得ることは難しい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フォトレジスト用樹脂に用いられる高分子を重合にて製造する際に、再現性よく単峰性で狭分散である高分子を得ることである。このような高分子を使用したフォトレジスト用樹脂により、半導体の微細加工が可能となる。

【0004】

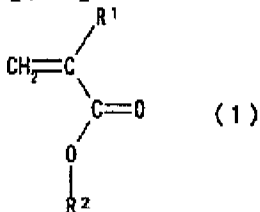
【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討の結果、再現性よく単峰性で狭分散の重合体を得るためには、活性水素の少ない重合性化合物を重合に供することにより達成することを発見し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、フォトレジスト用高分子化合物の単量体として使用される重合性不飽和化合物であって、活性

水素を有する化合物の含有率が500PPM以下であることを特徴とするフォトレジスト用重合性不飽和化合物を提供する。

【0005】また、本発明は、重合性不飽和化合物が下記式(1)

【0006】

【化2】



【0007】(式中、R¹は水素原子または炭素数1から4のアルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1から6のアルキル基、1以上の脂環式骨格を有する炭化水素基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基が置換された1以上の脂環式骨格を有した炭化水素基、ラクトン骨格を有する炭化水素基、2以上の脂環式骨格のうち一部の骨格がラクトン骨格である炭化水素基、酸素原子を含んだ複素環骨格を有した炭化水素基を示す。)で表される化合物であって、活性水素を有する化合物の含有率が500PPM以下であることを特徴とするフォトレジスト用重合性不飽和化合物を提供する。

【0008】更には、フォトレジスト用高分子化合物の単量体として使用される重合性不飽和化合物であって、活性水素を有する化合物がヒドロキシル基を持つ化合物、または水であり、それらの化合物の含有率が500PPM以下であることを特徴とするフォトレジスト用重合性不飽和化合物を提供する。

【0009】また、本発明は、重合性不飽和化合物が、リソグラフィー工程で露光光源がArFエキシマレーザーである半導体製造に使用されるフォトレジスト用樹脂に使われ、しかも活性水素を有する化合物の含有率が500PPM以下であることを特徴とするフォトレジスト用重合性不飽和化合物を提供する。

【0010】また、本発明は、前記に記載したように活性水素を有する化合物の含有率が500PPM以下であるフォトレジスト用重合性不飽和化合物を使用することを特徴としたフォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。

【0011】更に本発明は、前記した活性水素を有する化合物の含有率が500PPM以下であることを特徴とするフォトレジスト用重合性不飽和化合物を提供することである。

【0012】

【発明の実施の形態】微細加工が要求されている将来の半導体製造に使用されるフォトレジスト高分子は、多くの機能が要求され、一般的には2種以上の重合性不飽和化合物(以降モノマーと称する場合がある)を共重合させることが多く、その共重合体はそれぞれの異なったモノマーが出来るだけランダムに重合したランダム性高分子で、しかも単峰性で狭分散の共重合体が、多くの機能を効果的に発揮する。これらランダム性の分子量分布の狭い共重合体は、一般的にアニオン重合で得られることが知られている。これらのアニオン重合では、一般的にアルカリ金属または有機アルカリ金属を重合開始剤として用いる。この場合モノマーの純度によっては、重合開始剤である金属化合物が酸化物に変化し、さらにこれらの酸化物が多い場合にはレジストとして使用

不能となる。

【0013】本発明者らは、これらの酸化物の生成原因について鋭意に研究を重ねた結果、生成の原因が、重合系中に存在する活性水素を持った化合物、例えば水酸基を持った化合物、あるいは水、あるいは酸素であることを見出した。また、これらの不純物、特に水酸基を持った化合物、あるいは水が存在すると重合して得られた共重合体が低分子量になり、しかも分子量分布が広がることがわかった。さらにこれらの活性水素を含有する化合物の量の限界値を探ることによってポジ型フォトレジストとして使用に耐えうるフォトレジスト用重合不飽和化合物を合成することに成功した。

【0014】すなわち、本発明は、活性水素を有する化合物の含有量が500PPM以下であるフォトレジスト用不飽和化合物を提供することにある。その含有量の好ましい範囲は300PPM以下であり、より好ましくは200PPM以下であり、特に好ましくは100PPM以下である。

【0015】フォトレジスト用不飽和化合物、つまりモノマーに含まれる活性水素を有する化合物としては、水及び、モノマーを製造する時の原料であるアルコール類及びカルボン酸類、または製造時に使用される溶媒や添加剤等である。モノマーを製造する時の原料であるアルコール類としては、下記式(2)

R^2OH (2) (式中、 R^2 は前記に同じ。)で示されるものである。

【0016】また、モノマーを製造する時の原料であるカルボン酸類には、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体がある。

【0017】前記のアルコール類やアクリル酸類の含有率の少ないモノマーを得る方法としては、これらのアルコール類やアクリル酸類またはアクリル酸クロリドのような酸クロリド(以後の説明でアクリル酸類またはアクリル酸クロリドのような酸クロリドを総称して酸類とよぶことがある。)とのエステル化反応工程及びその反応後の精製工程での条件を選択することにより達成できる。

【0018】すなわち、反応終了後の原料であるアルコール類を少なくするためには、反応時に酸類をアルコール類に対して過剰に使用することにある。つまり、エステル化反応における原料仕込み比率(モル比)をアルコール類1に対し酸類を1.05倍以上、好ましくは1.1倍以上、特に好ましくは1.2倍以上使用することである。

【0019】また、反応時間は反応が簡潔するまで行う必要がある。反応時間は特に特定されるものではないが、ガスクロマトグラフィーなどの分析手段を用いて、アルコールの残存量を確認しながら、反応を終結することが好ましい。

【0020】酸類の除去については、エステル化反応終了後、反応生成物をトルエンなどの水と分離できる溶剤に溶解し、アルカリ水溶液にて洗浄することが必要である。アルカリは特に特定されないが、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 $NaOH$ などが有用である。アルカリ水溶液で洗浄後、水や食塩水を使用して洗浄することも好ましい。洗浄回数や、アルカリ水溶液の使用量は特定されるものではないが、有機層のpHなどを測定し、中性または塩基性になっていることが望ましい。

【0021】エステル化反応終了し、更にアルカリ水溶液等で洗浄した後は、それぞれのモノマーの性状に従い、蒸留操作や晶析操作を用いて精製し、次工程である重合に使用することが好ましい。

【0022】水つまり、モノマー中の水分含有量を下げるには、モノマーを適当な溶剤に溶

解後、モレキュラーシーブのような吸着剤を添加し、濾過または蒸留等の操作で吸着剤と分離し、低水分のモノマーが得られる。常温で液体であるモノマーは溶剤を使用しなくとも吸着剤と混合し水分を下げることも可能である。

【0023】また、分子蒸留などを使用した高真空での蒸留により、モノマーを得ることで、低沸点である水との分離も可能である。また、トルエンなどの溶剤に溶解した状態で、蒸留にかけ、トルエンと水との共沸を利用した脱水蒸留後、トルエンと分離することも可能である。

【0024】また、晶析でモノマー得るときは、モノマーが溶剤に溶解している状態で吸着剤と混合し、濾過により吸着剤を分離した後、晶析させ低水分のモノマーを得ることも合理的な方法と言える。

【0025】次工程である重合に使用できる溶剤でモノマーを溶解した状態で、吸着剤を加え脱水処理した後、濾過にかけて吸着剤を分離した溶液をそのまま重合に使用することも可能である。

【0026】水分の吸着剤としては、モレキュラーシーブの他、シリカゲル、活性炭、無水硫酸ソーダ等があるが、水を吸着できるものであれば使用できる。

【0027】フォトレジスト用不飽和化合物つまりモノマーの例としては、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1-ヒドロキシ-3-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-カルボキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ジカルボキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-カルボキシ-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン、3-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン、7-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキソアダマンタン、1-t-ブトキシカルボニル-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ビス(t-ブトキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-t-ブトキシカルボニル-3-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-3-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-(2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)-5-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1, 5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチルアダマンタン、1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 5-ジメチルアダマンタン、8-ヒドロキシメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン、4-ヒドロキシメチル-8-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン、4-(メタ)アクリロイルオキシメチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカン、2-(メタ)アクリロイルオキシノル

ボルナン、2-(メタ)アクリロイルオキシイソボルナン、2-(メタ)アクリロイルオキシメチルノルボルナン、2-(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 4, 4-トリメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 4, 4-トリメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 3, 4, 4-テトラメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 3, 4-トリメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 3, 3, 4-テトラメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 3, 4, 4-テトラメチル- γ -ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 3, 3, 4, 4-ペンタメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3, 4, 4-トリメチル- γ -ブチロラクトン、2-テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート、2-テトラヒドロフラニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ-7-カルボキシ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-7-メトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-7-エトキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-7-イソプロポキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-7-t-ブチロキシカルボニル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-7-(1-メチル-1-アダマンチルエトキシ)カルボニル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-7-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)カルボニル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1^{3,8}]ウンデカン-5-オン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 7-ジオキサトリシクロ[4. 4. 1. 1^{3,9}]ドデカン-5, 8-ジオン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 8-ジオキサトリシクロ[4. 4. 1. 1^{3,9}]ドデカン-5, 7-ジオン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5, 7-ジオキサトリシクロ[4. 4. 1. 1^{3,9}]ドデカン-4, 8-ジオン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1^{3,8}]ウンデカン-5-オン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 7-ジオキサトリシクロ[4. 4. 1. 1^{3,9}]ドデカン-5, 8-ジオン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-4, 8-ジオキサトリシクロ[4. 4. 1. 1^{3,9}]ドデカン-5, 7-ジオン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-5, 7-ジオキサトリシクロ[4. 4. 1. 1^{3,9}]ドデカン-4, 8-ジオン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチル-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}]ノナン-5-オンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】本発明である、活性水素を有する化合物の含有率の少ないフォトレジスト用

重合性不飽和化合物を製造する方法について以下に示したが、これらの方法に限定されるものではない。

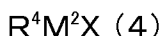
【0029】活性水素を有する化合物が水である場合は、重合性不飽和化合物の製造工程の中、又は別の処理により行える。その方法は不飽和化合物を溶解できる溶剤に溶解し、モレキュラーシーブ、シリカゲル、活性炭そして無水硫酸ソーダなどの吸着剤を添加し、水分を吸着後、濾過または蒸留等で吸着剤を分離後、使用した溶媒と蒸留等の操作で分離し、次工程の重合に使用できる。ここで使用される溶剤は、重合性不飽和化合物を溶解できる溶剤であれば特に限定されない。また、常温で液体である重合性不飽和化合物は溶剤を使用しないで、吸着操作が可能である。また、吸着剤を使用しなくとも蒸留操作だけでも水の含有率を下げることは可能である。また更に、重合性不飽和化合物を製造する過程において、吸着剤処理を実施しても効果的である。吸着剤は液体中に添加しても良いが、吸着剤を充填したカラムに重合性不飽和化合物を含んだ液を通しててもかまわない。

【0030】活性水素を有する化合物の含有率の少ないフォトレジスト用重合性不飽和化合物を使用してフォトレジスト用高分子を製造する方法としては、ラジカル重合、イオン重合などがあるが、アニオン重合が好ましい。重合形態は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合などが有効であるが、特に溶液重合が好ましい。

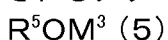
【0031】重合に使用される触媒は、Na、K、Liなどのアルカリ金属、下記式(3)



(式中、 M^1 はアルカリ金属原子を示し、 R^3 は炭素数1～20の芳香族環を含んでいてもよいアルキル基を示す。)で表されるアルキル金属化合物、下記式(4)



(式中、 R^4 は炭素数1～20の芳香族環を含んでいてもよい炭化水素基を示し、 M^2 はアルカリ土類金属化合物、特にはマグネシウムを示し、 X はハロゲン原子を示す。)で表されるグリニャール試薬、下記式(5)



(式中、 R^5 は炭素数1～20の芳香族環を含んでいてもよい炭化水素基を示し、 M^3 はアルカリ金属原子を示す。)で表されるアルカリアルコール、 $LiOH$ 、 $NaOH$ 、 KOH 、 $NaHCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 NH_4OH などの無機アルカリ化合物、またはピリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの有機塩基類などが有効である。また、 $SrZn(C_nH_{2n+1})$ 、 $CaZn(C_nH_{2n+1})$ などのアルキル金属類も使用できる。

【0032】

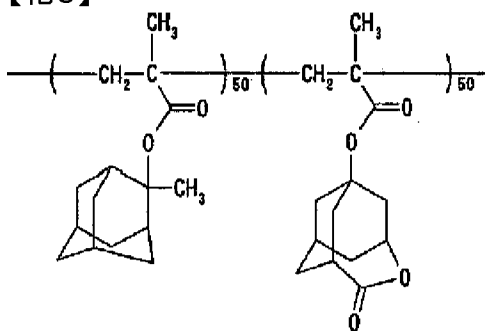
【発明の効果】本発明の重合性不飽和化合物は活性水素を有する化合物の含有量が少ないことで、重合、特にアニオン重合により製造したポリマーの分子量が、単峰性で狭分散となる。しかも、共重合においては組み合わせた繰り返し単位がランダムになり、多くの機能を効果的に発現することが可能である。特にフォトレジスト分野では、本発明による樹脂を使用したレジストにより、微細加工の半導体の製造が可能であった。

【0033】

【実施例】以下に実施例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

【0034】実施例1 下記構造の高分子の製造例【0035】

【化3】



【0036】滴下ロート、攪拌器を備えたフラスコに、窒素を通して酸素を除いたテトラヒドロフラン500mlに $C_4H_9MgBr \cdot O$ 0.04モル(エーテル溶液)を加え0℃に冷却する。モノマーである2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン23.4g(0.1モル)(モノマーの活性水素含有化合物の分析値は水分20ppm、2-ヒドロキシ-2-メチルアダマンタン25ppm、メタクリル酸は不検出であった。)2-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン22.2g(0.1モル)(モノマーの活性水素含有化合物の分析値は水分20ppm、2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン15ppm、メタクリル酸は不検出であった。)をテトラヒドロフラン200mlに溶解し、0℃以下に温度制御しながらフラスコ内に滴下する。同温度で更に20時間攪拌を続ける。反応液をメタノール4l、蒸留水800ml、希塩酸10mlの混合物に加えてポリマーを沈殿させる。ポリマーを濾過し、更に水で十分洗浄した後、50℃で減圧乾燥させる。得られたポリマーは31.9gで分子量を測定したところ、 $M_w = 11000$ 、 $M_w/M_n = 1.03$ であった。

【0037】モノマーの活性水素含有化合物の分析はガスクロマトグラフィー法、水分の分析はカルフィッシャー法によった。

【0038】比較例1使用したモノマー2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタンの活性水素含有化合物の分析値は水分700ppm、2-ヒドロキシ-2-メチルアダマンタン800ppm、メタクリル酸は不検出であり、もう一方のモノマーである2-メタクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンの活性水素含有化合物の分析値は水分800ppm、2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン600ppm、メタクリル酸は不検出であった以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られたポリマーは10gで分子量を測定したところ、 $M_w = 78000$ 、 $M_w/M_n = 4.5$ であった。

【0039】実施例2アルコール含量の少ないモノマーの合成例還流冷却器と滴下ロートを備えたフラスコに、2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン18.2g(0.10モル)及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.05gとトルエン400mlを入れ、さらにトリエチルアミン30.3g(0.3モル)を加えた。メタクリルクロリド15.7g(0.15モル)を攪拌しながら室温で、30分かけて滴下した。さらに6時間室温で攪拌を続けた。反応終了後、水200mlを加え混合し、分液分離した。2%炭酸ナトリウム水溶液200mlにて洗浄後、更に200mlの水で2回洗浄し、分液分離した。トルエン層は無水硫酸ナトリウムの粉末を10g添加し、濾過後、エバポレーターに移し、100mm

Hgの減圧で濃縮操作を行った。2-(メタ)アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンが18.8g(0.075モル)得られた。水酸基を有した原料の2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オンは50ppmで、水分は20ppm含まれていた。

【0040】実施例3モノマーの水分除去例水分0.5重量%を含む2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン200gに、モレキュラーシーブ 3A(和光純薬製)10g添加後、1時間室温で十分に攪拌し、その後に濾過したら、モノマーである2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタンの水分は20ppmになっていた。